UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. EDMOND MICHEL

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et les monoalcoylorthotoluidines.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Février 1911 devant la Commission d'examen.

Président : *M. HALLER.*

Examinateurs { *MM. GUYOT. WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

Thèse
Nancy
1911.

46106

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. EDMOND MICHEL

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et les monoalcoylorthotoluidines.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Février 1911 devant la Commission d'examen.

ACAD. NANCY-METZ BIBL.

Président : *M. HALLER.*

Examinateurs : *MM. GUYOT. WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ❦.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ❦, ❀.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ❦, C ❀.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C✲, I ❦, C❀ ; FRIANT, ✲, I ❦ ; HALLER, O ✲, I ❦ ; BLONDLOT, O ✲, I ❦ ; CARTAN, ✲, I ❦ ; BLAISE, I ❦.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ❦.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ❦, ❀.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ❦.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ❦.	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ❦	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ❦	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ❦	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ❦.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ❦, ❀	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ❦.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ❦	*Géologie.*
	MINGUIN, I ❦, ❀	*Chimie.*
	GUTTON, I ❦	*Physique.*
	ROTHÉ, I ❦	*Physique.*
	GRIGNARD, I ❦.	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ❦.	*Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
	WAHL, A ❦.	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ❦	*Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ❦.	*Botanique.*
	BOUIN, I ❦, ❀	*Zoologie appliquée.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, I ❦	*Electrotechnique.*
	REBOUL, A. ❦	*Physique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, A ❦.	*Laboratoire de Mécanique appliquée.*
	WENCELIUS..	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé d'un cours complémentaire

M.	MARSAL, I ❦.	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ❦.

A MA FEMME

Témoignage d'affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0016

A MON MAITRE

Monsieur A. HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT
CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE NATIONALE DE MÉDECINE
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
DIRECTEUR DE L'ECOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DE PARIS

Hommage de profonde reconnaissance.

A MON AMI ET MAITRE

Monsieur A. Guyot

Professeur a la Faculté des Sciences de Nancy

Témoignage de sincère amitié
et de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et les monoalcoylorthotoluidines.

..

INTRODUCTION

On sait que les amines aromatiques tertiaires sont susceptibles de se condenser, en présence du chlorure d'aluminium, avec un certain nombre de molécules organiques qui ne renferment pas les fonctions réactionnelles dont la présence semble nécessaire pour l'application des synthèses classiques au chlorure d'aluminium.

Cette extension de la réaction Friedel et Crafts a été signalée pour la première fois, en 1907, par MM. Haller et Guyot (1) qui ont décrit un certain nombre de produits de condensation de la diméthylaniline et de la diéthylaniline avec l'indigotine, l'isatine, l'oxalate d'éthyle, l'anthraquinone, l'orthodibenzoylbenzène, le benzyle, la benzophénone et le phénylglyoxylate d'éthyle.

L'étude de la plupart de ces réactions n'est encore qu'ébauchée et, en dehors d'un mémoire de M. R. Padova (2) sur les produits de condensation de la diméthylaniline avec l'anthraquinone, nous n'avons à mentionner ici que les recherches de M. Guyot (3) sur la condensation de l'oxalate d'éthyle

(1) Haller et Guyot. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* Sur une extension de la réaction de Friedel et Crafts. t. CXLIV p. 947 ; 6 mai 1907.

(2) R. Padova. *Annales de Chimie et de Physique.* 8e série. t. XIX p. 425 ; 1910. Contribution à l'étude de l'anthranol. Action du diméthylaniline sur l'anthraquinone en présence du chlorure d'aluminium.

(3) A. Guyot. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* Condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires. t CXLIV, p. 1051. 13 mai 1907.

(3) A. Guyot. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* Sur les produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium. t. CXLIV, p. 20 ; 21 mai 1907.

(3) A. Guyot. *Bull. Soc. Chim.* 4e série. t. I, p. 937, 20 juin 1907. Condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium.

avec la diméthylaniline et de M. Marcotte (1) sur la condensation des éthers homologues avec quelques amines aromatiques tertiaires.

Mais, tandis que les éthers oxaliques se condensent avec la plus grande facilité, en produisant un dégagement de chaleur tel qu'il est nécessaire d'opérer au sein d'un mélange réfrigérant lorsqu'on se propose de saisir les différentes phases de la réaction, d'autres éthers, parmi lesquels nous citerons l'acétate d'éthyle et le benzoate d'éthyle, se sont montrés complètement inertes.

Nous avons pensé que cette aptitude à la condensation, particulière aux éthers oxaliques, était due à l'exaltation réactionnelle qu'éprouve une des fonctions éther par le voisinage immédiat de la seconde fonction éther et nous nous sommes demandés si d'autres composés, possédant également dans le voisinage immédiat d'une fonction éther une seconde fonction à caractère nettement négatif, ne se prêteraient pas à des condensations analogues.

On connaît aujourd'hui un certain nombre de composés répondant à ces conditions, parmi lesquels nous citerons :

Les éthers dicétobutyriques : $CH_3—CO—CO—CO_2R$.
Les éthers benzoylglyoxyliques : $C_6H_5—CO—CO—CO_2R$.
Les éthers dioxosucciniques : $CO_2R—CO—CO—CO_2R$.
Les éthers mésoxaliques : $CO_2R—CO—CO_2R$.

Nous nous sommes adressés aux éthers mésoxaliques que les belles recherches de MM. Bouveault et Wahl (2) ont rendu facilement accessibles et, conformément à nos prévisions, nous avons pu constater qu'ils se condensent en présence de chlorure d'aluminium avec les amines aromatiques tertiaires.

Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas de éthers oxaliques, où l'on observe tout d'abord la formation d'éthers dialcoylparamidophénylglyoxyliques :

$$\begin{matrix} COOR' \\ | \\ COOR' \end{matrix} + R_2N—C_6H_5 = R_2N-C_6H_4—CO—CO_2R' + R'OH$$

(1) G. Marcotte. Thèse de doctorat d'Université. Faculté des Sciences de Nancy. 23 juillet 1908.

(2) Bouveault et Wahl. *C. R.* t. 137 p. 196. 1903. *Bull. Soc. Chim.* (3e série). t. 29. p. 964. 1903.

puis, par une condensation plus profonde, la formation d'éthers tétralcoyldiamidodiphénylglycoliques et enfin d'éthers hexaalcoyltriamidotriphénylacétiques, nous pensions obtenir ici des éthers dialcoylparamidobenzoylglyoxyliques :

$$\begin{array}{l} \text{COOR'} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{COOR'} \end{array} + R_2N{-}C_6H_5 = R_2N{-}C_6H_4{-}CO{-}CO{-}CO_2R' + R'OH$$

qui auraient pu fixer à leur tour de nouvelles molécules d'amines.

Mais il n'en est rien, la réaction se passe dans un tout autre sens et conduit à des éthers dialcoylparamidophényltartroniques formés en vertu de l'équation :

$$\begin{array}{l} \text{COOR'} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{COOR'} \end{array} + R_2N{-}C_6H_5 = R_2N{-}C_6H_4{-}\begin{array}{l} \text{C}{-}\text{OH} \\ | \\ \text{COOR'} \end{array}$$

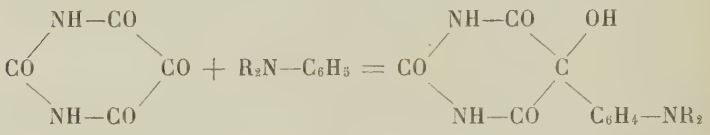
Il faut en chercher la raison dans ce fait que nous n'avons plus affaire ici à une véritable synthèse au chlorure d'aluminium, car nous n'avons pas tardé à reconnaître que cet agent n'intervient en aucune façon dans la réaction et qu'on peut le supprimer complètement sans modifier la nature des produits formés. Il suffit, en effet, de chauffer quelques instants à 100° le mélange des composants au sein de l'acide acétique cristallisable pour obtenir avec un rendement quantitatif les éthers dialcoylparamidophényltartroniques qui font l'objet de cette étude.

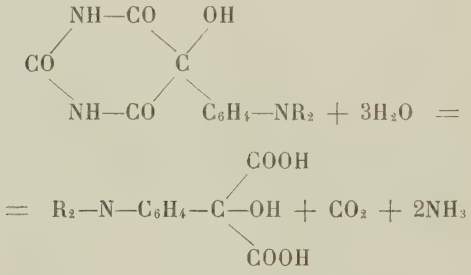
C'est ce mode opératoire beaucoup plus simple que nous avons toujours employé au cours de ce travail.

On ne connaît pas de représentants de ces éthers dialcoylparamidophényltartroniques, mais les acides qui en dérivent par saponification ont déjà été décrits par les auteurs du brevet allemand n° 112174 (1) qui les obtiennent par hydra-

(1) Friedlænder. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*. t. VI, 1900, 1902. p. 158 et suivantes : *Verfahren zur Darstellung von Aminophényltartronsauren*. (Boëhringer et Sœhne.)

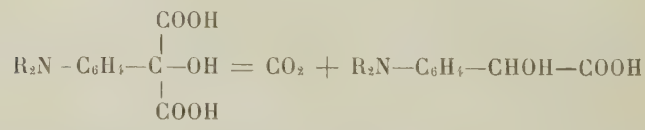
tation des produits de condensation que forme l'alloxane avec les amines aromatiques.





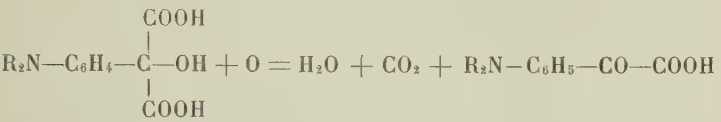
A l'inverse de leurs éthers, tous composés parfaitement cristallisés et très stables, les acides dialcoylparamidophényltartroniques présentent une instabilité telle que nous avons dû renoncer à en donner des analyses exactes, mais cette instabilité même en fait des matières premières intéressantes pour la préparation d'aldéhydes et d'acides difficilement accessibles par d'autres voies.

Il suffit, par exemple, de les chauffer au voisinage de 100° pour obtenir par perte d'une molécule d'acide carbonique les acides dialcoylparamidophénylglycoliques correspondants :



Si on opère en présence d'acide sulfurique concentré, les acides dialcoylparamidophénylglycoliques intermédiairement formés perdent une molécule d'oxyde de carbone et une molécule d'eau et donnent les aldéhydes correspondants.

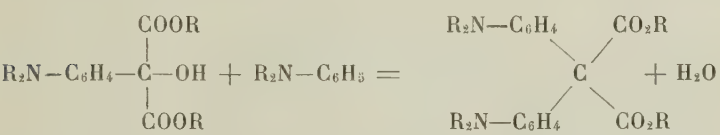
Enfin, si on les oxyde directement en solution aqueuse, ils perdent une molécule d'acide carbonique et donnent, avec un rendement sinon quantitatif du moins très élevé dans la plupart des cas, des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques.



Une partie de ces réactions a déjà été décrite et revendiquée par MM. Boehringer et Soehne dans une série de brevets faisant suite au brevet principal mentionné plus haut (1).

Nous avons eu l'occasion de les répéter et d'en reconnaître l'exactitude, nous les décrirons rapidement en temps que servent à identifier nos produits et nous nous étendrons plus longuement sur les réactions qui nous sont personnelles.

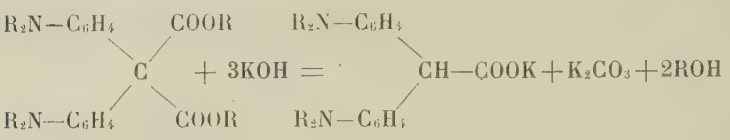
L'étude des dernières eaux mères de cristallisation des éthers dialcoylparamidophényltartroniques nous a révélé la présence constante de très petites quantités de produits qui, d'après les analyses, correspondraient à la fixation de deux molécules d'amines sur l'éther mésoxalique et élimination d'une molécule d'eau et que nous sommes parvenus à reproduire quantitativement par condensation d'une molécule d'amine avec une molécule d'éther tartronique en présence d'oxychlorure de phosphore. Ce sont donc des éthers diphénylmaloniques formés en vertu de l'équation :



Cette constitution s'est trouvée établie par le fait qu'à la saponification, ces produits perdent une molécule d'acide carbonique comme la plupart des acides maloniques substi-

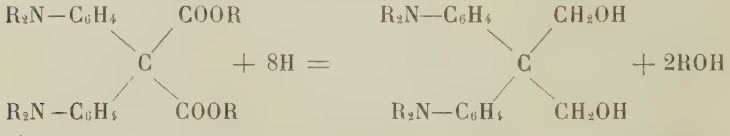
(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*. t. VI, 1900-1902. Brevet allemand n° 117.021, p. 166. Brevet allemand n° 117.168, p. 169.

tués et se transforment quantitativement en acides tétralcoyldiamidodiphénylacétiques :

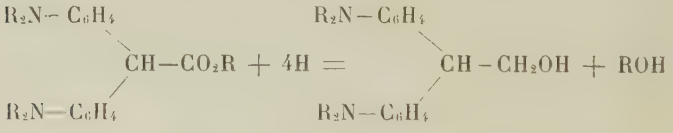


Nous avons constaté une particularité du même genre en cherchant à appliquer à ces éthers diphénylmaloniques le procédé de réduction au sodium imaginé par MM. Bouveault et Blanc (1) pour remonter d'un acide à l'alcool primaire correspondant.

Au lieu d'obtenir les glycols biprimaires qui devraient prendre naissance en vertu de l'équation :



nous avons observé, par suite du départ d'une molécule d'acide carbonique, la formation d'alcools diphényléthyliques exactement comme si nous avions traité par la réaction de MM. Bouveault et Blanc un éther diphénylacétique :



Ces faits sont d'accord avec les observations récentes de M. Esteva (2) qui signale la formation unique d'alcool diphénylethylique dans l'action du sodium sur les éthers diphénylmaloniques non amidés.

Nous n'avons pas voulu faire rentrer dans le cadre de nos recherches l'étude des produits de condensation des amines aromatiques secondaires avec les éthers mésoxaliques.

(1) Bouveault et Blanc. *Bull. Soc. Chim.* 3e série, t. XXXI, p. 1203 ; 1904.
(2) Esteva. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, décembre 1910.

Il semble, résulter des quelques essais que nous avons faits dans cette voie que la condensation s'effectue ici par l'intermédiaire de l'aminogène, comme dans le cas des amines aromatiques primaires étudiées par M. Schmitt (1) et Curtiss (2).

Cependant l'allure toute particulière des dialcoylorthotoluidines nous a conduit à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les monoalcoylorthotoluidines.

Contrairement à toutes prévisions, en effet, les dialcoylorthotoluidines ne se condensent pas avec les éthers mésoxaliques, se comportant en cela comme des amines tertiaires à position para occupée, tandis que les monoalcoylorthotoluidines se condensent, non par l'intermédiaire de l'aminogène, mais comme toutes les amines tertiaires en conduisant à des éthers phényltartroniques.

Cette allure spéciale des orthotoluidines alcoylées à l'azote constitue, à notre avis, un fait curieux qui mérite d'autant plus d'être mis en lumière qu'il semble être très général et bien connu des spécialistes. Nous n'en avons trouvé mention nulle part, mais en parcourant la littérature chimique et particulièrement la description des brevets, nous avons vu de nombreux exemples de condensation où les monoalcoylorthotoluidines sont employées pour la préparation de colorants dans des conditions qui semblent réservées aux amines tertiaires.

Les résultats que nous avons à exposer sont groupés en quatre parties :

PREMIÈRE PARTIE

Condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et les monoalcoylorthotoluidines.

---

(1) Schmitt. *Comptes-rendus à l'Académie des Sciences*, t. CXL, p. 1400; 1904
(2) R. S. Curtiss. *Am. Chim. Journ.* t. XXXIII. p. 603, 1905; t. XXXV, p. 477; 1906. Voir aussi *Journ. Am. Chim. Soc.* t. XXX. p. 1264, 1908.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des éthers et des acides dialcoylparamidophényltartroniques :

1. Action des alcalis caustiques sur les éthers dialcoylparamidophényltartroniques.
2. Action de la chaleur sur les acides dialcoylparamidophényltartroniques.
3. Action de l'acide sulfurique sur les éthers dialcoylparamidophényltartroniques.
4. Action des oxydants sur les acides dialcoylparamidophényltartroniques.

TROISIÈME PARTIE

Condensation des éthers dialcoylparamidophényltartroniques avec les amines aromatiques tertiaires : Ethers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques.

QUATRIÈME PARTIE

Étude des éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques : Acides tétraalcoyldiparamidodiphénylacétiques et alcools tétraacoyldiparamidodiphényléthyliques.

Ce travail a été inspiré par M. A. Guyot ; nous l'avons exécuté entièrement au laboratoire de chimie tinctoriale de l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de Nancy.

Qu'il nous soit permis, avant de commencer l'exposé de nos recherches, de remercier MM. A. Guyot et Wahl pour les conseils bienveillants et éclairés qu'il n'ont cessé de nous prodiguer au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires et les monoalcoylorthotoluidines

GÉNÉRALITÉS

Nous n'insisterons pas sur la nécessité d'opérer avec des éthers mésoxaliques soigneusement purifiés. Il résulte, en effet, de leur mode même de préparation (action des vapeurs nitreuses sur les éthers maloniques) que ces éthers renferment souvent des traces de composés nitrés ou nitrosés, dont la présence se manifeste, lors de la condensation avec les amines, par des colorations parfois très intenses qui rendent difficile la purification des produits. On retrouve de ces composés nitrés ou nitrosés même dans les éthers qui ont subi plusieurs rectifications, mais on peut les éliminer en mettant à profit la propriété que possèdent les éthers mésoxaliques de former des hydrates solides, faciles à purifier par cristallisations fractionnées. Une simple distillation sous pression réduite régénère ensuite l'éther anhydre. On peut cependant se dispenser de cette dernière opération : l'expérience nous ayant montré que les éthers hydratés peuvent remplacer les éthers anhydres dans toutes les condensations que nous allons décrire.

En outre, pour nous mettre plus sûrement à l'abri de l'action des composés nitrés ou nitrosés qui pourraient accidentellement se trouver dans un produit incomplètement purifié, nous avons pris la précaution d'ajouter quelques décigrammes d'urée dans toutes ces condensations. Des expériences comparatives nous ont montré que cette addition n'était pas toujours inutile.

La nécessité d'opérer avec les amines très pures est moins évidente. Il est bon, cependant, de les distiller immédiatement avant l'emploi, après addition de 5 % d'anhydride acétique dans le cas des amines aromatiques tertiaires.

Au début de nos recherches, comme nous le disions dans l'introduction de ce travail, nous avons effectué ces condensations au sein de l'éther anhydre et en présence du chlorure d'aluminium.

Nous versions par exemple un mélange de 40 gr. de mésoxalate d'éthyle anhydre et de 25 gr. de diméthylaniline dans une solution refroidie de 80 gr. de chlorure d'aluminium dans 150 gr. d'éther anhydre. On observe une réaction qui se traduit par une légère ébullition de l'éther et en étendant ensuite d'eau glacée, neutralisant partiellement au carbonate de soude, etc., etc., nous isolions non sans peine et avec un rendement d'environ 50 % du diméthylparamidophényltartronate d'éthyle formé en vertu de l'équation :

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + C_6H_5{-}N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}\begin{array}{l} C{-}OH \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Ces proportions n'ont rien d'absolu et il est probable que nous aurions amélioré ce rendement par une mise au point plus étudiée.

ANALYSE

0gr,1830 de substance ont donné 0gr,4066 de CO_2 et 0gr,1158 de H_2O.

	Calculé pour $C_{15}H_{21}NO_5 = 295,18$	Trouvé
C %	60,98	60,59
H %	7,17	7,08

Nous n'avons pas cru devoir faire cette étude car nous trouvons peu après un deuxième procédé d'une exécution plus facile qui conduit au même résultat avec des rendements sensiblement théoriques.

Ce procédé, que nous avons employé sans aucune modification dans toutes les condensations qui vont suivre, consiste à chauffer à 100° un mélange de :

Une molécule gramme d'éther mésoxalique hydraté.
Une molécule gramme d'amine aromatique tertiaire.
500 grammes d'acide acétique cristallisable.

et quelques grammes d'urée.

Le liquide ne change pas sensiblement d'apparence et rien n'indique qu'il y a réaction ; mais en fait la condensation progresse rapidement et nous avons constaté qu'elle est pratiquement complète après une demi-heure de chauffe. On verse dans 5 à 6 fois son volume d'eau froide et le nouveau corps se précipite partiellement en petits cristaux ou sous forme de gouttelettes huileuses qui ne tardent pas à se solidifier. On complète la précipitation, s'il y a lieu, par addition de carbonate de soude.

Le rôle de l'acide acétique n'est pas celui d'un simple dissolvant chargé de diluer les corps en présence. Des expériences toutes récentes nous ont montré qu'on peut en réduire la quantité à quelques décigrammes ou le remplacer par un acide étendu d'eau sans modifier sensiblement les résultats, mais qu'on ne saurait le supprimer complètement sous peine d'abaisser fortement les rendements. C'est donc un véritable catalyseur.

Les rendements observés dans toutes les condensations avec les amines aromatiques tertiaires s'élèvent à 90-95 % de la théorie et seraient encore plus élevés si l'on tenait compte de la solubilité des éthers phényltartroniques dans l'eau. Ils tombent à 60 % de la théorie dans les condensations avec les monoalcoylorthotoludines, sans que nous ayions pu établir la nature des produits huileux formés accessoirement.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la diméthylaniline

Diméthylparamidophényltartronate de méthyle

Le produit se précipite en cristaux dès qu'on verse dans l'eau. Il se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant en prismes incolores fondant à 115°.

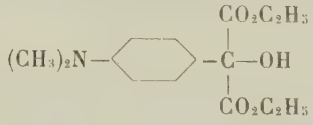
ANALYSE

0gr,2710 de substance ont donné 0gr,5789 de CO_2 et 0gr1600 de H_2O.
0gr,3993 de substance ont donné 18cc,7 d'azote mesuré humide à 15° sous $H_0 = 726^{m}_{m},6$.

	Calculé pour $C_{13}H_{17}NO_5 = 267,15$	Trouvé
C %	58,39	58,24
H %	6,41	6,60
N %	5,24	5,30

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la diméthylaniline

Diméthylparamidophényltartronate d'éthyle



Très soluble dans le sulfure de carbone bouillant d'où il se dépose par refroidissement en beaux feuillets incolores fondant à 76°,5.

ANALYSE

0gr,1979 de substance ont donné 0gr,4400 de CO_2 et 0gr,1302 de H_2O.
0gr 5776 de substance ont donné 24cc,8 d'azote mesuré à 19° sous $H^o = 735^{m}_{m},5$.

	Calculé pour $C_{15}H_{21}NO_5 = 295,18$	Trouvé
C %	60,98	60,63
H %	7,17	7,36
N %	4,74	4,85

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la diéthylaniline

Diéthylparamidophényltartronate de méthyle

Par refroidissement de sa solution dans l'éther bouillant se dépose en belles aiguilles transparentes fondant à 103°.

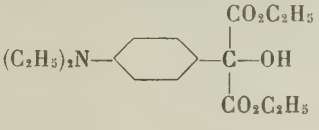
ANALYSE

0gr,2623 de substance ont donné 0gr,5854 de CO_2 et 0gr,1722 de H_2O.
0gr 6316 de substance ont donné 26cc,6 d'azote mesuré humide à 11° sous $H_0 = 730\ ^{m}_{m}$.

	Calculé pour $C_{15}H_{21}NO_5 = 295,18$	Trouvé
C %	60,98	60,86
H %	7,17	7,34
N %	4,74	4,86

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la diéthylaniline

Diéthylparamidophényltartronate d'éthyle



Le produit de la condensation se précipite par addition d'eau sous forme de gouttelettes huileuses qui deviennent lentement cristallines. On l'obtient en gros prismes volumineux et transparents fondant à 45° par évaporation de sa solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

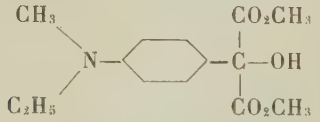
ANALYSE

0gr,1883 de substance ont donné 0gr,4353 de CO_2 et 0gr,1318 de H_2O.
0gr,6172 de substance ont donné 23cc,2 d'azote mesuré humide à 15° sous $H_0 = 740^{m}_{m},5$.

	Calculé pour $C_{17}H_{25}NO_5 = 323,21$	Trouvé
C %	63,11	63,04
H %	7,79	7,83
N %	4,33	4,34

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la méthyléthylaniline

Méthyléthylparamidophényltartronate de méthyle



Cristallise par évaporation de sa solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en gros prismes incolores fondant à 80°.

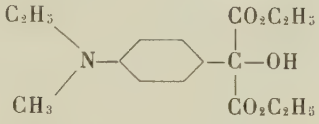
ANALYSE

0gr,3204 de substance ont donné 0gr,6992 de CO_2 et 0gr,1990 de H_2O.
0gr,4265 de substance ont donné 19cc,6 d'azote mesuré humide à 18°,5 sous $H_0 = 732^{m}_{m},7$.

	Calculé pour $C_{14}H_{19}NO_5 = 281,16$	Trouvé
O %	59,75	59,51
H %	6,81	6,95
N %	4,98	5,18

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la méthyléthylaniline

Méthyléthylparamidophényltartronate d'éthyle



Très soluble dans l'éther d'où il cristallise par évaporation en grosses tables incolores fondant à 31°,5. En raison de son point de fusion très bas, le produit ne cristallise pas si on n'opère pas avec des matières premières rigoureusement pures.

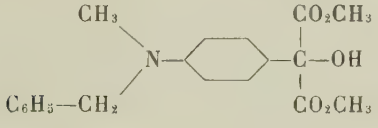
ANALYSE

0gr,2457 de substance ont donné 0gr,5586 de CO_2 et 0gr,1674 de H_2O.
0gr,4290 de substance ont donné 17cc,1 d'azote humide à 11° sous $H_0 = 730$ mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{23}NO_5 = 309,19$	Trouvé
C %	62,09	62,00
H %	7,49	7,62
N %	4,53	4,60

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la méthylbenzylaniline

Méthylbenzylparamidophényltartronate de méthyle



Très soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores fondant à 110°,5.

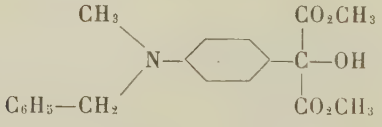
ANALYSE

0gr,3854 de substance ont donné 0gr,9369 de CO_2 et 0gr,2138 de H_2O.
0gr,4654 de substance ont donné 18cc,2 d'azote mesuré humide à 24° sous $H_9 = 704^{m}_{m},9$.

	Calculé pour $C_{19}H_{21}NO_5 = 343,18$	Trouvé
C %	66,43	66,30
H %	6,17	6,20
N %	4,08	4,17

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la méthylbenzylaniline

Méthylbenzylparamidophénytartronate d'éthyle



Se dépose par évaporation lente de sa solution éthérée en longues aiguilles brillantes fondant à 68°.

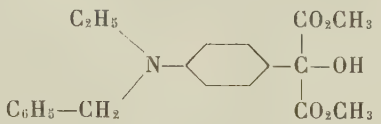
ANALYSE

0gr,1413 de substance ont donné 0gr,3508 de CO_2 et 0gr,0868 de H_2O.
0gr,2966 de substance ont donné 10cc,7 d'azote mesuré humide à 21° sous $H_0 = 742^{m}_{m},7$.

	Calculé pour $C_{21}H_{25}NO_5 = 371,21$	Trouvé
C %	67,88	67,71
H %	6,78	6,87
N %	3,77	4,09

Condensation du mésoxalate de méthyle avec l'éthylbenzylaniline

Ethylbenzylparamidophényltartronate de méthyle



Cristallise en feuillets incolores fondant à 99°5 par refroidissement de sa solution benzénique additionnée d'éther de pétrole. Soluble dans l'alcool méthylique bouillant d'où il se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores.

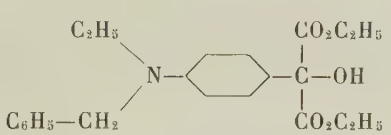
ANALYSE

0gr,3307 de substance ont donné 0gr,8123 de CO_2 et 0gr,1967 de H_2O.
0gr,2440 de substance ont donné 8cc,6 d'azote mesuré humide à 15° sous $H_0 = 735^{m}/_{m},7$.

	Calculé pour $C_{20}H_{23}NO_5 = 357,19$	Trouvé
C %	67,19	66,99
H %	6,49	6,65
N %	3,92	4,04

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec l'éthylbenzylanilline

Éthylbenzylparamidophényltartronate d'éthyle



Bien soluble dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole qui l'abandonne par évaporation en grosses tables incolores fondant à 49°.

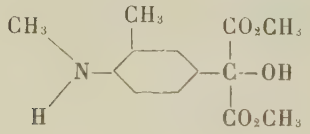
ANALYSE

0gr,2158 de substance ont donné 0gr,5405 de CO_2 et 0gr,1378 de H_2O.
0gr,3047 de substance ont donné 10cc,3 d'azote mesuré humide à 13° sous $H^0 = 722$ m/m.

	Calculé pour $C_{22}H_{27}NO_5 = 385,23$	Trouvé
C %	68,53	68,31
H %	7,06	7,14
N %	3,63	3,83

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la monométhylorthotoluidine

4-méthylamido-3-méthyl-phénylartronate de méthyle



Cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en gros prismes incolores fondant à 108°,5.

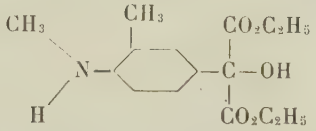
ANALYSE

0gr,2302 de substance ont donné 0gr,4921 de CO_2 et 1333 de H_2O.
0gr,3678 de substance ont donné 18cc d'azote mesuré humide à 12° sous $H_0 = 717$ m/m,4.

	Calculé pour $C_{13}H_{17}NO_5 = 267,15$	Trouvé
C %	58,39	58,30
H %	6,41	6,48
N %	5,24	5,49

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la monométhylorthotoluidine

4-méthylamido-3-méthyl-phényltartronate d'éthyle



Le produit se précipite par addition d'eau sous forme d'huile qui cristallise assez facilement, mais les cristaux obtenus sont très gras. On le purifie par cristallisation dans l'éther ou le sulfure de carbone bouillant d'où il se dépose par refroidissement en gros prismes incolores fondant à 71°.

Le rendement en produit pur ne dépasse pas 60 % du rendement théorique.

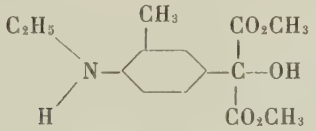
ANALYSE

0gr,2253 de substance ont donné 0gr,5028 de CO_2 et 0gr,1049 de H_2O.
0gr,3451 de substance ont donné 14cc,5 d'azote mesuré humide à 13° sous $H_0 = 722$ $^{m}/_{m}$.

	Calculé pour $C_{15}H_{21}NO_5 = 295,18$	Trouvé
C %	60,98	60,81
H %	7,17	7,33
N %	4,74	4,76

Condensation du mésoxalate de méthyle avec la monoéthylorthotoluidine

4-éthylamido-3-méthyl-phényltartronate de méthyle



Très soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores fondant à 103°.

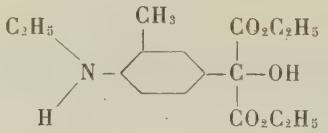
ANALYSE

0gr,2374 de substance ont donné 0gr,5185 de CO_2 et 0gr,1477 de H_2O.
0gr.4738 de substance ont donné 20cc,9 d'azote mesuré humide à 12°,5 sous $H_0 = 731$ m/m.

	Calculé pour $C_{14}H_{19}NO_5 = 281,16$	Trouvé
C %	59,75	59,56
H %	6,81	6.96
N %	4,98	5,07

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec la monoéthylorthotoluidine

4-éthylamido-3-méthyl-phényltartronate d'éthyle



Le produit de la réaction se précipite sous forme d'une huile qui cristallise partiellement.

Il se dépose de ses solutions éthérées en petits prismes incolores fondant à 80°,5.

ANALYSE

0gr,1916 de substance ont donné 0gr,4331 de CO_2 et 0gr,1342 de H_2O.
0gr,6060 de substance ont donné 23cc,9 d'azote mesuré humide à 14° sous $H_0 = 742$m/m,9.

	Calculé pour $C_{16}H_{23}NO_5 = 309,19$	Trouvé
C %	62,09	61,64
H %	7,49	7,83
N %	4,53	4,58

DEUXIÈME PARTIE

Étude des éthers et des acides dialcoylparamidophénylartroniques

Les éthers dialcoylparamidophényltartroniques et plus encore les acides qui en dérivent par saponification sont des molécules éminément plastiques qui permettent de préparer avec facilité un grand nombre d'acides et d'aldéhydes aromatiques.

Cette plasticité n'avait pas échappé aux auteurs du brevet allemand nº 112174 déjà mentionné plus haut, ainsi qu'en témoignent trois brevets (1) faisant suite au brevet principal et dans lesquels ils revendiquent la transformation des acides phényltartroniques en acides phénylglyoxyliques et leur emploi pour la préparation de colorants du triphénylméthane.

Nous nous sommes largement inspirés, dans ce qui va suivre, des réactions décrites dans ces brevets. Elles nous ont été très utiles pour caractériser nos produits.

Mais à côté de ces réactions, il en est d'autres telles que la transformation des éthers phényltartroniques en éthers diphénylmaloniques, en acides phénylglycoliques, en aldéhydes benzoïques paramidés, qui nous sont bien personnelles et sur lesquelles nous nous étendrons plus longuement.

(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*, t. VI 1900-1902 (Bœhringer et Sœhne), brevets 120.465, p. 232, 117.021 et nº 117.468, p. 166 et 169,

I. — Action des alcalis caustiques sur les éthers dialcoylparamidophényltartroniques

Les alcalis aqueux saponifient presqu'instantanément à chaud les éthers dialcoylparamidophényltartroniques en donnant des solutions limpides et incolores, d'où cristallisent souvent par refroidissement les sels correspondants.

Nous donnons ici, à titre d'indication, l'analyse du sel de sodium obtenu dans ces conditions au moyen du diméthylparamidophényltartronate d'éthyle.

DOSAGE DE SODIUM

Poids de substance.....		0gr,3747
Poids de sulfate de soude....		0gr,1906
	Calculé pour $C_{11}H_{11}NO_5Na_2 = 283,10$	Trouvé
Na %	16,25	16,47

Comme on le voit par cette analyse, la saponification a porté sur les deux fonctions éther de la molécule conformément à l'équation :

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(CO_2C_2H_5)_2-OH + 2NaOH = (CH_3)_2N-C_6H_4-C(COONa)_2-OH + 2C_2H_5OH$$

Ajoutons que nous avons échoué dans les tentatives faites pour scinder la saponification en deux phases et préparer un éther mixte de la forme :

$$R_2N-C_6H_4-C(CO_2Na)(CO_2R)-OH$$

Lorsqu'après saponification complète et refroidissement, on acidule la liqueur par la quantité exactement calculée d'acide chlorydrique étendu, on obtient une solution limpide qui généralement se trouble après quelques instants et se remplit de cristaux incolores, brillants, parfois assez volumineux, constitués par l'acide phényltartronique correspondant.

L'extrême instabilité de ces acides, leur insolubilité presque absolue dans tous les véhicules organiques, la facilité avec laquelle ils retiennent des traces d'alcali ou d'acide minéral grâce à leur caractère amphotère, en rend la purification illusoire et enlève toute valeur aux conclusions qu'on pourrait tirer de leurs analyses.

Rappelons que M. Esteva a rencontré les mêmes difficultés dans l'étude qu'il a consacrée récemment aux acides phényltartroniques non amidés.

Pour les mêmes raisons, nous considérons comme sujet à caution les points de fusion que nous pourrions assigner à ces différents acides, ces points de fusion étant plutôt des points de décomposition variables, pour un même produit, avec les circonstances qui accompagnent sa détermination.

II. — Action de la chaleur sur les acides dialcoylparamidophényltartroniques

L'expérience suivante, que nous pourrions répéter sans modification sur un terme quelconque de la série, montre que la décomposition des acides dialcoylparamidophényltartroniques sous l'influence de la chaleur peut être représentée qualitativement et quantitativement par l'équation :

$$R_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH = R_2N-C_6H_4-CHOH-COOH + CO_2$$

On introduit 3 gr. 000 de diméthylparamidophénylartronate de soude dans un ballon du modèle classique de M. Corleis, employé pour le dosage du carbone dans les fontes.

On y fait passer un courant d'air pur préalablement débarrassé de toute trace d'acide carbonique par barbottage dans des laveurs à potasse, puis on met le ballon en communication avec une série d'absorbeurs tarés analogues à ceux qui sont employés pour le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques. On introduit alors dans le ballon 100 cc d'acide sulfurique à 10 % et on chauffe avec précaution pour décomposer l'acide tartronique en acide glycolique. L'acide carbonique qui se dégage est absorbé par les tubes à potasse. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on chasse par un courant d'air pur l'acide carbonique qui reste dans le ballon et on pèse à nouveau les tubes à potasse.

Nous avons ainsi recueilli 0 gr. 4793 d'acide carbonique, ce qui correspond bien au départ d'une molécule d'acide carbonique.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

Poids de substance.....	3gr,0000
Poids d'acide carbonique.....	0gr,4793

	Calculé pour $C_{11}H_{11}NO_5Na_2$	Trouvé
CO_2 %	15,54	15,97

Nous avons rencontré quelques difficultés pour caractériser l'acide diméthylparamidophénylglycolique prévu par cette équation. L'extraction à l'éther de la liqueur provenant de cette décomposition ne donne rien, soit qu'on opère sur la liqueur primitive, soit qu'on ait pris la précaution de la neutraliser partiellement par addition d'alcali. Du reste cet acide n'a pas encore été isolé à notre connaissance et nos expériences personnelles montrent que les différents sels métalliques qu'il forme sont eux mêmes très solubles et se prêtent mal à son extraction. On sait cependant qu'il donne des éthers parfaitement cristallisés qui ont été décrits par

M. G. Marcotte (1). C'est cette propriété que nous avons mis à profit pour caractériser notre produit.

A cet effet, nous avons éthérifé, par la méthode classique à l'alcool éthylique et l'acide chlorydrique gazeux, la liqueur provenant de la décomposition par la chaleur d'une solution de 10 gr. d'acide diméthylparamidophényltartronique dans 10 gr. d'acide chlorydrique concentré et nous avons pu isoler, après quelques cristallisations dans un mélange d'éther et de ligroïne, un éther parfaitement blanc, cristallisé en fines aiguilles fondant à 85° que nous avons comparé et identifié au diméthylparamidophénylglycolate d'éthyle obtenu par M. G. Marcotte par réduction du diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle.

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CO—CO_2C_2H_5 + 2H =$$
$$= (CH_3)_2N—C_6H_4—CHOH—CO_2C_2H_5$$

ANALYSE

0gr,1842 de substance ont donné 0gr,4346 de CO_2 et 0gr,1308 de H_2O.
0gr,1841 de substance ont donné 10cc,5 d'azote mesuré humide à 22° sous $H_0 = 741,^{m}/_{m}6$.

	Calculé pour $C_{12}H_{17}NO_3 = 223,15$	Trouvé
C %	64,53	64,35
H %	7,68	7,94
N %	6,27	6,44

La présence de l'acide diméthylparamidophénylglycolique dans la liqueur provenant de la décomposition par la chaleur de l'acide diméthylparamidophényltartronique se trouvant ainsi démontrée, il nous restait à établir dans quelles proportions cet acide prend naissance.

L'expérience suivante, qui constitue en outre un nouveau mode de passage des acides dialcoylparamidophényltartroniques aux aldéhydes correspondants, montre que ces acides glycoliques se forment d'une façon sensiblement quantitative. Elle repose sur cette observation de M. Marcotte (2) que les

(1) G. Marcotte. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, juillet 1908.
(2) G. Marcotte. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, juillet 1908.

acides dialcoylparamidophénylglycoliques, oxydés en solution alcaline par le ferricyanure de potassium, se transforment quantitativement en aldéhydes conformément à l'équation :

$$R_2N—C_6H_4—CHOH—COOH + O = CO_2 + H_2O + R_2N—C_6H_4—CHO$$

En conséquence, pour établir la proportion d'acide phénylglycolique formé dans l'expérience où nous avons dosé la quantité d'acide carbonique dégagé, il nous suffisait d'oxyder par le ferricyanure de potassium la liqueur restant dans le ballon aprés l'avoir alcalinisée et de peser l'aldéhyde formé. L'opération se fait à froid et l'oxydation est instantanée ; dès les premières additions de ferricyanure le liquide se trouble et se remplit de petits feuillets nacrés de diméthylparamidobenzaldéhyde. Lorsqu'une nouvelle addition de ferricyanure ne détermine plus de précipité, on épuise à l'éther. La solution éthérée, séchée et évaporée au bain marie dans un cristallisoir taré, nous a donné 1 gr. 50 d'aldéhyde possédant sans autre purification le point de fusion indiqué, soit un rendement de 95.5 % du rendement théorique.

Cet aldéhyde résultant uniquement de l'oxydation de l'acide diméthylparamidophénylglycolique, nous sommes en droit de conclure que ce dernier s'est formé quantitativement. L'équation de décomposition donnée plus haut représente donc exactement le phénomène.

III. — Action de l'acide sulfurique sur les éthers dialcoylparamidophényltartroniques

L'acide sulfurique de densité 1,6 à 1,7 exerce à chaud une action très caractéristique sur les éthers dialcoylparamidophényltartroniques.

Tous ces produits s'y dissolvent à froid sans altération ni coloration, mais entre 100° et 150° il se produit un dégagement gazeux constitué par un mélange à molécules égales

d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et la liqueur sulfurique étendue d'eau, puis neutralisée par le carbonate de soude, fournit un précipité cristallin de l'aldéhyde correspondant à l'éther mis en œuvre.

Il est probable que l'éther diacoylparamidophényltartronique a d'abord été saponifié puis a perdu une molécule d'acide carbonique en donnant l'acide glycolique :

$$R_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH \;=\; R_2N-C_6H_4-CHOH-COOH + CO_2$$

qui s'est transformé à son tour en aldéhyde par perte d'une molécule d'oxyde de carbone en vertu d'une réaction bien connue des acides phénylglycoliques :

$$R_2N-C_6H_4-CHOH-COOH = R_2N-C_6H_4-CHO + CO + H_2O$$

Bien que les aldéhydes ainsi obtenus soient très purs du premier jet et que le rendement en soit sensiblement quantitatif, nous n'insisterons pas davantage sur cette réaction en raison des analogies évidentes qu'elle présente avec celles décrites dans le brevet allemand N. 108026 (1). Les auteurs de ce brevet ont, en effet, décrit la préparation d'aldéhydes aromatiques par action de l'acide sulfurique de même concentration sur les produits de condensation que forme l'alloxane avec les amines aromatiques et nous savons aujourd'hui que ces produits de condensation ne sont autre que les uréïdes de nos acides phényltartroniques :

$$R_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle CO-NH}{\overset{\displaystyle CO-NH}{\overset{\diagup\diagdown}{\underset{\diagdown\diagup}{C}}}}-OH \qquad CO + 2H_2O \;=$$

$$= \; R_2N-C_6H_4-CHO + 2NH_3 + 2CO_2 + CO$$

(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*, t. V, 1897-1900, p. 187. (Bœhringer et Sœhne). Brevet n° 108.026.

IV. — Action des oxydants sur les acides dialcoylparamidophényltartroniques

L'action des oxydants sur les acides dialcoylparamidophényltartroniques a été étudiée par les auteurs des brevets n° 117021 et n° 117168 (1) qui ont montré que, sous l'influence des oxydants les plus divers, ces composés perdent une molécule d'acide carbonique et deux atomes d'hydrogène en se transformant en acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques conformément à l'équation :

$$R_2N-C_6H_4-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + O = R_2N-C_6H_4-CO-COOH + CO_2 + H_2O$$

Nous avons utilisé cette réaction pour caractériser nos acides dialcoylparamidophényltartroniques et nous avons ainsi préparé un certain nombre d'acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques. Si on en excepte les deux premiers termes, les acides diméthylamido et diéthylamidophénylglyoxyliques obtenus autrefois par MM. Michler et Hanhardt (2) par condensation des éthers chloroxaliques avec la diméthylaniline et la diéthylaniline, tous ces composés sont nouveaux ou mentionnés seulement d'une façon très succinte dans les brevets précédents. Il ne sera donc pas inutile d'en donner ici quelques analyses et quelques constantes physiques.

L'équation de la transformation de ces acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques donnée plus haut est une équation globale qui rend compte très exactement de la nature et de la proportion des produits formés dans la réaction, mais qui ne nous en explique pas le mécanisme.

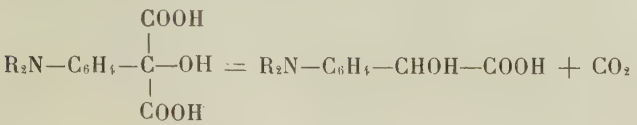
Il est certain que la formation de ces acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques n'est pas précédée de la formation

---

(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrication*, t. VI, 1900-1902. Brevet n° 117.021, p. 166 et n° 117.168, p. 169.

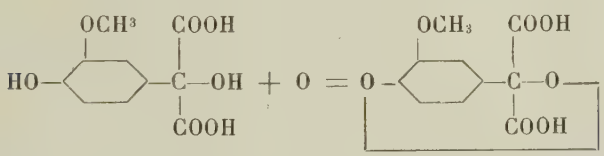
(2) Michler et Hanhardt. *Berichte der Deutch, chem. Geselt*, t. X, 1877, p. 2.081.

d'acides dialcoylparamidophénylglycoliques comme on pourrait le supposer :

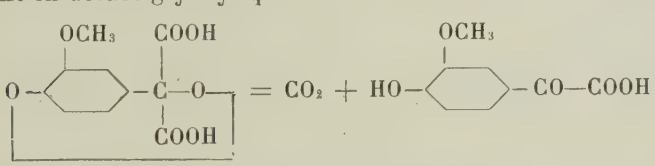


car l'action des oxydants sur ces derniers conduit immédiatement et quantitativement aux aldéhydes correspondants ainsi que nous l'avons établi plus haut. Il nous faut en conclure que l'oxydation précède la rupture de la molécule et invoquer l'existence de composés intermédiaires fort instables sur la nature lesquels nous ne pouvons faire que des hypothèses, toutes les tentatives faites pour les isoler ayant échoué.

Rappelons que dans un travail récent (Transformation de l'acide paraoxymétamétoxyphényltartronique en acide vanilloylcarbonique) MM. Guyot et Gry (1), s'appuyant sur cette observation que seuls les acides phényltartroniques substitués en ortho ou en para par des radicaux hydroxylés ou aminés sont capables de se transformer par oxydation en acides glyoxyliques, avaient émis l'hypothèse de la formation de composés intermédiaires à structure quinonique du type :



Composés d'une extrême instabilité qui perdraient aussitôt formés une molécule d'acide carbonique en se transformant en acides glyoxyliques :



(1) A. Guyot et Gry. *Bull. Soc. Chim.* (4e série), t. VII 1910. p. 902.

mais ils n'ont pas tardé à abandonner cette hypothèse, MM. Guyot et de Ronstchinsky (Recherches inédites) ayant observé tout récemment la formation d'acides glyoxyliques par oxydation d'acides tartroniques non substitués et par conséquent incapables de former un complexe quinonique.

Préparation des acides dialcoylparamidophénylglyoxyliques

Tous les acides que nous décrirons dans la suite ont été préparés de la façon suivante :

1/5 de molécule gramme d'éther dialcoylparamidophényltartronique est saponifié à chaud par 45 gr. de potasse caustique dissoute dans 300 cc d'eau. La solution refroidie à 0° est ensuite acidulée par 160 cc d'acide chlorydrique étendu de son volume d'eau, additionnée de 250 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dissous dans un litre d'eau, puis chauffée au bain-marie. On observe bientôt un dégagement d'acide carbonique et formation d'un précipité cristallin constitué par un mélange de chlorure cuivreux, d'acide phénylglyoxylique et de phénylglyoxylate de cuivre. Lorsque le dégagement d'acide carbonique est terminé, on achève la précipitation du phénylglyoxylate de cuivre par addition d'acétate de soude et on laisse 24 heures à la température ordinaire.

Le précipité essoré est repris à chaud par un léger excès de carbonate de soude et la solution sodique, séparée par filtration des oxydes de cuivre, est acidulée à froid avec précaution par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide mis en liberté se précipite aussitôt en feuillets d'un jaune d'or.

Acide diméthylparamidophénylglyoxylique

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CO—COOH$$

Pour purifier l'acide on neutralise à chaud sa solution alcaline par la quantité correspondante d'acide chlorhy-

drique. Par refroidissement l'acide se dépose en feuillets d'un beau jaune d'or.

Se dépose par refroidissement de sa solution alcoolique en feuillets jaunes fondant à 194-195° en se décomposant.

ANALYSE

0gr.2657 de substance ont donné 0gr,6063 de CO_2 et 0gr,1397 de H_2O.
0gr,2865 de substance ont donné 18cc,2 d'azote mesuré humide à 11° sous $H_0 = 730^{m}/_{m}$.

	Calculé pour $C_{10}H_{11}NO_3 = 193,10$	Trouvé
C %	62,14	62,01
H %	5,74	5,86
N %	7,25	7,34

Cet acide a déjà été préparé par MM. Michler et Hanhardt (1) en condensant les éthers chloroxaliques avec la diméthylaniline.

M. G. Marcotte (2) l'a également obtenu par saponification du diméthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle.

Acide diéthylparamidophénylglyoxylique

L'oxydation de l'acide diéthylparamidophényltartronique est délicate et conduit à un produit assez impur. Après quelques essais, nous avons reconnu qu'il ne faut pas dépasser 60° lors de l'oxydation par le sulfate de cuivre et qu'on parvient assez facilement à purifier l'acide brut en passant par son sel de zinc. A cet effet, sa solution sodique est additionnée d'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide, puis chauffée vers 100° et traitée goutte à goutte par une solution étendue de chlorure de zinc. On voit bientôt apparaître dans la liqueur de petits cristaux jaunes orangés, brillants qu'on lave successivement sur filtre à l'eau, à

(1) Michler et Hanhardt. *Berichte der Deutch. Chem. Gesell.*, t. X, p. 2.021, 1877. Ueber diméthylamidophénylglyoxalsæure.
(2) Marcotte. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, juillet 1908, p. 40.

l'alcool et à l'éther. La poudre cristalline ainsi obtenue est mise à digérer au bain-marie avec un léger excès de carbonate de soude à une molécule par litre; la double décomposition est presque instantanée; on sépare par essorage le carbonate de zinc qui s'est formé, on refroidit fortement la liqueur filtrée et la neutralise par la quantité rigoureusement équivalente d'acide chlorhydrique. Dès l'apparition d'un trouble on projette un peu d'amorce dans la liqueur et on continue à précipiter. Il faut éviter soigneusement l'emploi d'un excès d'acide minéral qui, en dissolvant une partie du précipité, abaisserait les rendements. Pour compléter la précipitation, on abandonne ensuite la liqueur pendant quelques heures dans un endroit frais.

On obtient ainsi de beaux feuillets jaunes assez facilement solubles dans l'éther, d'où ils se déposent en paillettes, fondant avec décomposition vers 114° à 116°.

ANALYSE

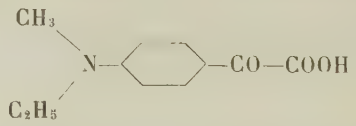
0gr,2762 de substance ont donné 15cc,6 d'azote mesuré humide à 23° sous $H_0 = 736^{m}/_{m}$.

0gr,2089 de substance ont donné 0gr,4976 de CO^2 et 0gr,1314 de H_2O.

	Calculé pour $C_{12}H_{15}NO_3 = 221,13$	Trouvé
C %	65,12	64,97
H %	6,83	7,04
N %	6,33	6,31

Cet acide a déjà été préparé par M. Marcotte (1) qui l'a obtenu par saponification du diéthylparamidophénylglyoxylate d'éthyle.

Acide méthyléthylparamidophénylglyoxylique



(1) G. Marcotte. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy. Juillet 1908.

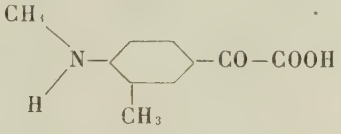
Cristallise par refroidissement de ses solutions aqueuses en feuillets jaunes d'or fondant à 126° en se décomposant.

ANALYSE

0gr,4254 de substance ont donné 0gr,9921 de CO_2 et 0gr,2447 de H_2O.
0gr,2293 de substance ont donné 13cc,7 d'azote mesuré humide à 11° sous $H_0 = 725^{m}_{m},5$.

	Calculé pour $C_{11}H_{13}NO_3 = 193,10$	Trouvé
C %	62,14	61,79
H %	5,74	5,92
N %	7,25	7,31

4-méthylamido-3-méthyl-phénylglyoxylique



Cet acide fraîchement précipité de ses solutions alcalines est très soluble dans l'éther d'où il cristallise en feuillets jaunes clair qui s'effleurissent à 100° en prenant une coloration jaune orangé. Le produit effleuri est beaucoup plus difficilement soluble dans l'éther ; il fond à 133° en se décomposant.

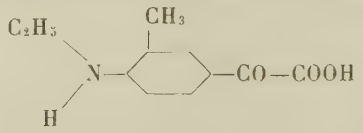
Les analyses ont été faites sur le produit effleuri.

ANALYSE

0gr,3510 de substance ont donné 0gr,7953 de CO_2 et 0gr,1858 de H_2O.
0gr 3416 de substance ont donné 22cc,2 d'azote mesuré humide à 16°,5 sous $H_0 = 725^{m}_{m},5$.

	Calculé pour $C_{10}H_{11}NO_3 = 193,10$	Trouvé
C %	62,14	61,79
H %	5,74	5,92
N %	7,25	7,31

Acide 4-éthylamido-3-méthyl-phénylglyoxylique



Se dépose de ses solutions alcalines refroidies à 0° et neutralisées par la quantité correspondante d'acide chlorhydrique étendu en fines aiguilles jaunes fondant vers 129° en se décomposant.

ANALYSE

0gr,2601 de substance ont donné 0gr,6055 de CO_2 et 0gr,1469 de H_2O.
0gr,2289 de substance ont donné 13cc,8 d'azote mesuré humide à 13° sous $H_0 = 717^{m}/_{m}$,4.

	Calculé pour $C_{11}H_{13}NO_3 = 207,11$	Trouvé
C %	63,73	63,49
H %	6,32	6,32
N %	6,76	6,79

V. — Transformation des acides dialcoylparamidophényltartroniques en aldéhydes correspondants

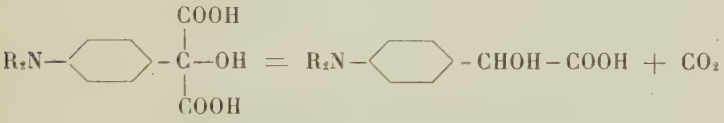
Il résulte de l'ensemble des réactions que nous venons d'exposer que nous disposons de trois procédés pour passer des acides dialcoylparamidophényltartroniques aux aldéhydes correspondants :

Le premier procédé, décrit plus haut, consiste à chauffer vers 150° ces acides avec l'acide sulfurique de densité 1,6 à 1,7. Ce procédé est très général et donne des rendements sensiblements quantitatifs.

Un deuxième procédé, qui nous a donné des résultats également très satisfaisants, repose sur cette observation que les acides dialcoylparamidophénylglycoliques, produits de dé-

composition des acides tartroniques sous l'influence de la chaleur, se transforment quantitativement en aldéhydes par oxydation.

En pratique, il suffit de saponifier par la potasse aqueuse l'un quelconque des éthers dialcoylparamidophényltartroniques décrits dans la première partie de ce travail, d'aciduler la liqueur et de la porter à l'ébullition afin de décomposer l'acide tartronique en acide glycolique :



puis, lorsque tout dégagement d'acide carbonique a cessé, de rendre à nouveau la liqueur alcaline de la refroidir et d'y laisser couler en mince filet une solution concentrée de ferricyanure de potassium. L'aldéhyde se précipite aussitôt cristallisé.

Un troisième procédé repose sur la transformation des acides glyoxyliques en aldéhydes par perte d'acide carbonique.

Dans sa forme primitive, tel qu'il a été établi par M. Bouveault (1), ce procédé consiste à chauffer les acides glyoxyliques avec une amine aromatique primaire.

Le composé benzylidénique qui prend naissance en vertu de l'équation ;

$$R_2N—C_6H_4—CO—COOH + C_6H_5—NH_2 =$$
$$= R_2N—C_6H_4—CH = N—C_6H_5 + CO_2 + H_2O$$

se scinde quantitativement en aldéhyde et amine régénérée au contact des acides minéraux étendus.

Mais la plupart des dérivés benzylidéniques correspondant à nos produits ne subissent que difficilement et incomplètement cette hydrolyse et il y avait lieu de trouver un nouveau

(1) Bouveault. *Bull. Soc. Chim.*, 24 juillet 1896, t. XV, p. 1.015. Sur un procédé de synthèse d'aldéhydes.

procédé de passage de ces acides glyoxyliques aux aldéhydes.

A la suite de leurs recherches sur la transformation de l'acide vanilloylcarbonique en vanille, MM. Guyot et Gry (1) ont été amenés à préconiser l'emploi de la diméthylparatoluidine. Moins de 2 %, suffisent pour déterminer intégralement ce dédoublement ; mais les auteurs conseillent d'opérer avec poids égaux d'amine et d'acide pour régulariser la réaction.

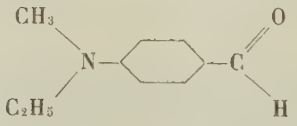
Cette méthode nous a également donné d'excellents résultats.

Nous avons ainsi transformé par l'un ou l'autre de ces procédés nos éthers dialcoylparamidophénylartroniques en aldéhydes.

La plupart de ces aldéhydes sont aujourd'hui bien connus, nous n'en parlerons pas.

Nous décrirons seulement le méthyléthylparamidobenzaldéhyde que nous n'avons trouvé mentionné nulle part et les deux aldéhydes : 4-méthylamido-3-méthyl-benzaldéhyde et 4-éthylamido-3-méthyl-benzaldéhyde, qui n'ont pas encore été signalés en dehors du brevet allemand n° 103.578.

Méthyléthylparamidobenzaldéhyde



Nous l'avons préparé en oxydant par le ferricyanure de potassium une solution alcaline et refroidie d'acide méthyléthylparamidophénylglycolique.

Cristallise par évaporation de sa solution dans un mélange d'alcool et d'éther en feuillets nacrés très légèrement jaunâtres, possédant une agréable odeur de cannelle et fondant à 37°,5.

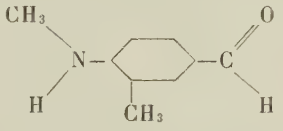
(1) Guyot et Gry. *Bull. Soc. Chim.*, 5 octobre 1910, t. VI, p. 902.

ANALYSE

0gr,2060 de substance ont donné 0gr,5541 de CO_2 et 0gr,1486 de H_2O.
0gr,3784 de substance ont donné 30cc d'azote mesuré humide à 23°,5 sous $H_0 = 725$ mm.

	Calculé pour $C_{10}H_{13}NO = 163,12$	Trouvé
C %	73,56	73,36
H %	8,03	8,07
N %	8,59	8,70

4-méthylamido-3-méthyl-Benzaldéhyde



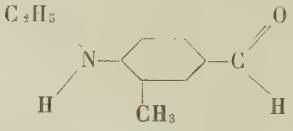
Nous l'avons obtenu en chauffant à 160-180° un mélange de 40 gr. d'acide glyoxylique avec 40 gr. de dimèthylparatoluidine. Nous avons ensuite distillé. Sous pression réduite (H = 15 mm) la diméthylparatoluidine passe d'abord vers 95-100°, puis l'aldéhyde à 187-190°. Par une seconde rectification, on obtient un produit qui distille exactement à 190° sous 15 mm et qui cristallise aussitôt. Le produit ainsi obtenu fond à 114°,5.

ANALYSE

0gr,2189 de substance ont donné 0gr,5799 de CO_2 et 0gr1459 de H_2O.
0gr,2869 de substance ont donné 23cc,6 d'azote mesuré humide à 11°,5 sous $H_0 = 721$ mm,3.

	Calculé pour $C_9H_{11}NO = 149,10$	Trouvé
C %	72,43	72,25
H %	7,43	7,45
N %	9,39	9,36

4-éthylamido-3-méthyl-benzaldéhyde



Nous l'avons préparé comme le précédent en chauffant poids égaux d'acide glyoxylique et de diméthylparatoluidine. A la distillation sous 15 m/m nous avons recueilli ce qui passe à 190°.

Ce produit présente la particularité de cristalliser dans l'éther en gros prismes *jaunes* transparents fondant à 70° et dans l'alcool additionné d'eau jusqu'à trouble persistant en longues aiguilles *blanches* présentant le même point de fusion.

ANALYSE

0gr,3568 de substance ont donné 0gr,9558 de CO_2 et 0gr,2609 de H_2O.
0gr,4413 de substance ont donné 33cc,8 d'azote mesuré humide à 13° sous $H_0 = 717^{m}_{m},4$.

	Calculé pour $C_{10}H_{13}NO = 163,12$	Trouvé
C %	73,56	73,06
H %	8,03	8,18
N %	8,59	8,63

TROISIÈME PARTIE

Condensation des éthers dialcoylparamidophényltartroniques avec les amines aromatiques tertiaires : éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques.

La condensation des éthers mésoxaliques avec les amines aromatiques tertiaires ne donne pas naissance uniquement aux éthers dialcoylparamidophényltartroniques : en soumettant à l'action de la potasse aqueuse et bouillante les dernières eaux-mères de leur préparation, préalablement débarrassées s'il y a lieu par un courant de vapeur d'eau des petites quantités d'amines qui pourraient s'y rencontrer, on parvient sans difficulté à isoler un second terme non saponifiable dans ces conditions et généralement bien cristallisé.

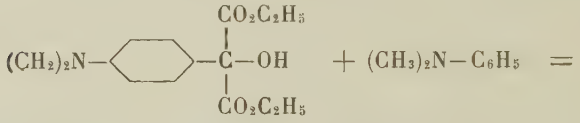
Le produit ainsi retiré des eaux-mères du diméthylparamidophényltartronate d'éthyle se présente sous forme de prismes incolores, fondant à 95°, très solubles dans l'alcool bouillant, les carbures benzéniques et les acides minéraux étendus. Le rendement est très faible, il représente à peine 1 % de l'éther mésoxalique mis en œuvre et nous aurions dû renoncer à en poursuivre l'étude si l'analyse ci-dessous, en nous indiquant la formule probable du produit, ne nous en avait suggéré un nouveau mode de préparation.

ANALYSE

0gr,1872 de substance ont donné 0gr,4720 de CO_2 et 0gr1277 de H_2O.
0gr,2073 de substance ont donné 13cc,15 d'azote mesuré humide à 16° sous $H_0 = 741$ m/m.

	Calculé pour $C_{23}H_{30}N_2O_5 = 398,26$	Trouvé
C %	69,30	68,76
H %	7,59	7,63
N %	7,03	7,30

Il résulte de cette analyse que le produit semble avoir pris naissance par fixation d'une deuxième molécule de diméthylaniline sur l'éther phényltartronique primitivement formé, la condensation s'effectuant en vertu de l'équation :



Il était dès lors tout indiqué de chercher à le reproduire en partant d'éther diméthylparamidophényltartronique sur lequel on fixerait une deuxième molécule de diméthylaniline au moyen d'un agent de condensation convenablement choisi. L'oxychlorure de phosphore, fraîchement distillé, nous a donné à ce point de vue des résultats très satisfaisants et nous a permis de reproduire le composé précédent et ses homologues avec des rendements sensiblement quantitatifs.

Le mode opératoire est le même dans tous les cas :

On mélange 50 gr. d'éther dialcoylparamidophényltartronique finement pulvérisé avec 50 gr. d'une amine aromatique tertiaire, puis on ajoute par petites portions 25 gr.

d'oxychlorure de phosphore dilué dans 50 gr. de la même amine. Dès les premières additions, le mélange s'échauffe et la température dépasserait 100° si l'on ne prenait la précaution de refroidir extérieurement le ballon où se fait la condensation.

La réaction étant instantanée, il suffit, lorsque tout l'oxychlorure de phosphore est ajouté, de verser le contenu du ballon dans une grande masse d'eau froide pour que le nouveau composé se précipite aussitôt sous forme d'une huile faiblement colorée qui ne tarde pas à se solidifier. Lorsque le produit ne précipite qu'incomplètement, il convient de neutraliser la liqueur par le carbonate de soude, de reprendre l'huile par la benzine, de sécher et filtrer la solution benzénique puis de chasser ce dissolvant au bain de chlorure de calcium et l'amine en excès par un courant de vapeur d'eau. Dans tous les cas, le produit cristallise aussitôt et le rendement est sensiblement quantitatif.

Nous avons ainsi préparé les produits suivants :

Condensation de la diméthylaniline avec le diméthylparamidophényltartronate de méthyle

Tétraméthyldiparamidodiphénylmalonate de méthyle

Peu soluble dans l'alcool chaud. Très soluble dans l'éther d'où il se dépose par addition de ligroïne en gros feuillets incolores fondant à 166°.

ANALYSE

0gr,3457 de substance ont donné 0gr,8602 de CO_2 et 0gr,2199 de H_2O.
0gr,2618 de substance ont donné 18cc d'azote mesuré humide à 15°,5 sous $H_0 = 731^{m}/_{m},4$.

	Calculé pour $C_{21}H_{26}N_2O_4 = 370,23$	Trouvé
C %	68,06	67,86
H %	7,08	7,13
N %	7,56	7,82

Condensation de la diméthylaniline avec le diméthylparamidophényltartronate d'éthyle

Tétraméthyldiparamidodiphénylmalonate d'éthyle

Se dépose en petits prismes incolores fondant à 93° par refroidissement de sa solution dans l'alcool à 95°.

ANALYSE

0gr,2172 de substance ont donné 0gr,5506 de CO_2 et 0gr,1490 de H_2O.

	Calculé pour $C_{23}H_{30}N_2O_4 = 398,26$	Trouvé
C %	69,30	69,13
H %	7,59	7,67

Condensation de l'éthylaniline avec le diéthylparamidophényltartronate de méthyle

Tétraéthyldiparamidodiphénylmalonate de méthyle

Très soluble dans l'alcool et l'éther d'où il se dépose par refroidissement en prismes volumineux fondant à 98°.

ANALYSE

0gr,1264 de substance ont donné 0gr,3241 de CO_2 et 0gr,0947 de H_2O.
0gr,2692 de substance ont donné 15cc,4 d'azote mesuré humide à 10° sous $H_0 = 752^{m}_{m},7$.

	Calculé pour $C_{25}H_{34}N_2O_4 = 426,29$	Trouvé
C %	70,37	69,93
H %	8,04	8,38
N %	6,57	6,83

Condensation de la diéthylaniline avec le diéthylparamidodiphényltartronate d'éthyle

Tétraéthyldiparamidodiphénylmalonate d'éthyle

Cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en gros prismes incolores fondant à 82°,5.

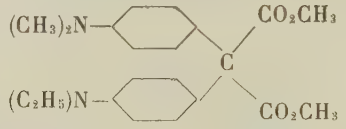
ANALYSE

0gr,1843 de substance ont donné 0gr,4798 de CO_2 et 0gr,1395 de H_2O.
0gr,2945 de substance ont donné 16cc,4 d'azote mesuré humide à 19° sous $H_0 = 725^{m}_{m},8$.

	Calculé pour $C_{27}H_{38}N_2O_4 = 454,32$	Trouvé
C %	71,31	71,00
H %	8,43	8,47
N %	6,17	6,21

Condensation de la diéthylaniline avec le diméthylparamidophényltartronate de méthyle

Diméthylamidodiéthylamidodiphénylmalonate de méthyle



Nous l'avons également obtenu en condensant la diméthylaniline avec le diéthylparamidophényltartronate de méthyle et avons pu constater que les deux produits ainsi obtenus sont identiques.

Peu soluble dans l'éther. Cristallise par refroidissement de sa solution dans l'alcool méthylique bouillant en aiguilles blanches fondant à 121°.

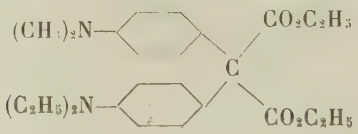
ANALYSE

0gr,2778 de substance ont donné 0gr,7038 de CO_2 et 0gr,1884 de H_2O.
0gr,3422 de substance ont donné 21cc,7 d'azote mesuré humide à 15°,5 sous $H_0 = 731^{m}/_{m},4$.

	Calculé pour $C_{23}H_{30}N_2O_4 = 398,26$	Trouvé
C %	69,30	69,09
H %	7,59	7,59
N %	7,03	7,22

Condensation de la diéthylaniline avec le diméthylparamidophényltartronate d'éthyle

Diméthylamidodiéthylamidodiphénylacétate d'éthyle



Se dépose de ses solutions dans un mélange d'éther et de ligroïne en petits cristaux blancs fondant à 82°.

ANALYSE

0gr,1910 de substance ont donné 0gr,4911 de CO_2 et 0gr,1382 de H_2O.
0gr,4144 de substance ont donné 23gr,5 d'azote mesuré humide à 16° sous $H_0 = 739$ m/m.

	Calculé pour $C_{25}H_{34}N_2O_4 = 426,29$	Trouvé
C %	70,37	70,12
H %	8,04	8,09
N %	6,57	6,82

Ce composé peut être également obtenu en condensant la diméthylaniline avec le diéthylparamidophényltartronate d'éthyle.

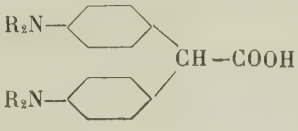
QUATRIÈME PARTIE

Étude des éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques : Acides tétraalcoyldiparamidodiphénylacétiques et alcools tétraalcoyldiparamidodiphényléthyliques.

I. — Action des alcalis sur les éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques

La réaction la plus caractéristique des éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques, réaction qui va nous permettre d'établir que les deux groupes aminogènes que renferment leurs molécules se trouvent bien en para vis à-vis du carbone central, repose sur l'action des solutions alcooliques de potasse ou de soude.

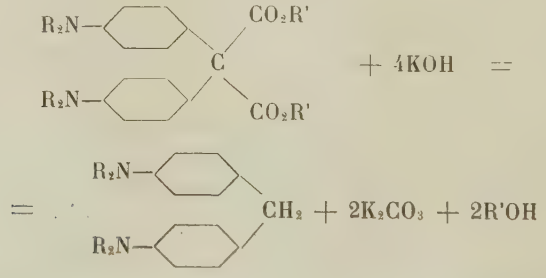
Ces éthers, qui sont complètement insensibles à l'action des alcalis aqueux, sont saponifiés par une solution alcoolique de potasse, mais la réaction ne se limite pas à une simple saponification ; il y a, en même temps, élimination d'une molécule d'acide carbonique à l'état de carbonate de potasse et l'on obtient ainsi le sel de potassium d'un acide tétraalcoyldiparamidodiphénylacétique :



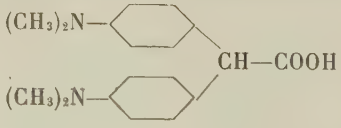
Comme le premier terme de ces acides a déjà été obtenu par M. Hugo Weil (1) au moyen de l'hydrol de Michler, c'est-à-dire au moyen d'un produit dans lequel la position para des groupes aminogènes vis-à-vis du carbone méthanique est établi avec une certitude absolue, il en résulte que la position des groupes aminogènes dans les éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques se trouve fixée avec la même certitude.

Remarquons d'ailleurs que la transformation donnée plus haut des éthers dialcoylparamidophényltartroniques en aldéhydes paramidés de constitutions connues et certaines nous permet d'affirmer que le groupe aminogène de ces éthers et, par suite, l'un au moins des deux groupes aminogènes des éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques, se trouvent en para vis-à-vis du carbone central.

A côté de ces acides tétraalcoyldiparamidodiphénylacétiques, nous avons observé dans cette saponification la présence, en quantité d'ailleurs très faible, d'un tétraalcoyldiparamidodiphénylméthane non carboxylé. Nous croyons qu'il doit sa formation à une action plus énergique de la potasse alcoolique qui éliminerait ainsi deux molécules d'acide carbonique suivant l'équation :

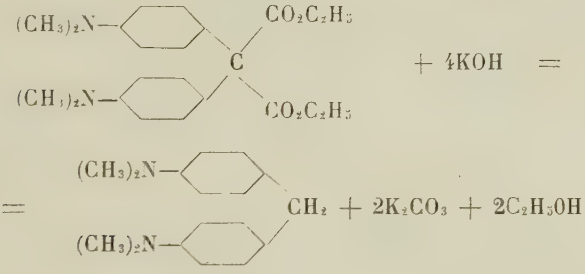


Acide tétraméthyldiparamidodiphénylacétique



(1). Hugo Weil, *Berichte der deutsch. Gesell.* t. XXVI, p. 1408, 1894.

On dissout à chaud 40 gr. de tétraméthyldiparamidodiphénylmalonate d'éthyle dans 100 cc d'alcool à 95°, y ajoute une solution de 12 gr. de potasse dans 50 cc d'alcool et porte mélange à l'ébullition. La saponification est rapide et le tout ne tarde pas à se transformer en une bouillie cristalline constituée par un mélange de carbonate de potasse et de tétraméthyldiparamidodiphénylacétate de potasse. En étendant d'eau on obtient une liqueur légèrement trouble qui cède à l'éther un produit insoluble dans l'eau fondant à 91° qui n'est autre que du tétraméthyldiparamidodiphénylméthane formé en vertu de l'équation :



La solution aqueuse et limpide obtenue après épuisement à l'éther est acidulée par un léger excès d'acide acétique. On observe un dégagement d'acide carbonique, dû à la présence du carbonate de potasse formé lors de la saponification, puis le nouvel acide se précipite à l'état cristallin.

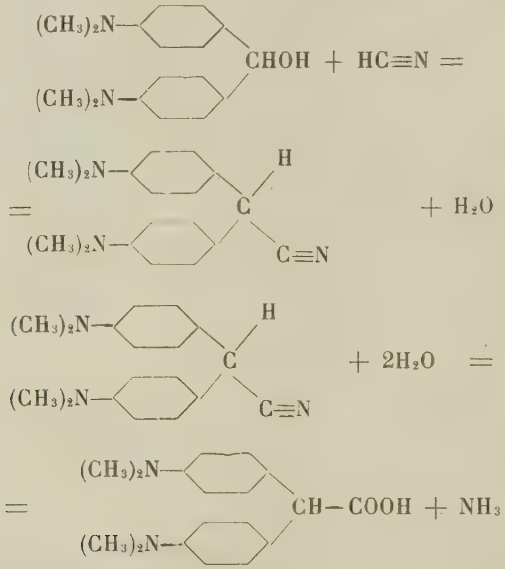
On le purifie par dissolution dans l'alcool bouillant d'où il se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores qui commencent à se décomposer vers 155°.

ANALYSE

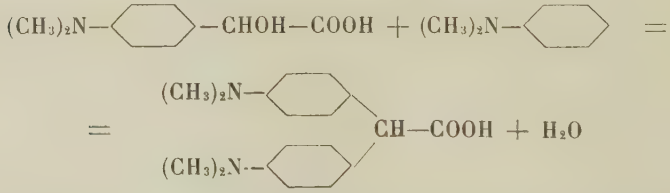
0gr,1890 de substance ont donné 0gr,5020 de CO_2 et 0gr,1297 de H_2O. 0gr,3036 de substance ont donné 24cc,4 d'azote mesuré humide à 9° sous $H_0 = 745^{m}/_{m},8$.

	Calculé pour $C_{18}H_{22}N_2O_2 = 298,20$	Trouvé
C %	72,43	72,44
H %	7,43	7,68
N %	9,39	9,54

La constitution de cet acide n'est pas douteuse, car il a été préparé autrefois par Hugo Weil (1) par fixation d'une molécule d'acide cyanhydrique sur l'hydrol de Michler et saponification de l'exocyanure ainsi obtenu :



Nous l'avons également reproduit par condensation d'une molécule de diméthylaniline avec l'acide diméthylparamidophénylglycolique conformément à l'équation :



Comme on rencontre de grandes difficultés pour isoler à l'état pur et cristallisé l'acide diméthylparamidophénylglycolique nous avons employé pour cette condensation la solution aqueuse et concentrée de cet acide, obtenue en

(1). Hugo Weil. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* t. XXVI, p. 1408. 1894.

décomposant à chaud jusqu'à cessation de dégagement gazeux 12 gr. d'acide diméthylparamidophénylartronique en présence de 12 gr. d'eau. La liqueur incolore provenant de cette décomposition qui, nous l'avons établi plus haut, constitue une solution d'acide diméthylparamidophénylglycolique pur, est chauffée pendant une heure à 100° avec 6 gr. de diméthylaniline et 12 gr. d'acide acétique. La condensation est intégrale et par addition d'eau l'acide se précipite aussitôt à l'état cristallisé.

ANALYSE

0gr,1864 de substance ont donné 0gr,4939 de CO_2 et 0gr,1251 de H_2O.

	Calculé pour $C_{18}H_{22}N_2O_2 = 298,20$	Trouvé
C %	72,43	72,26
H %	7,43	7.51

Acide tétraéthyldiparamidodiphénylacétique

Se dépose par refroidissement de sa solution alcoolique en petits cristaux incolores fondant vers 126° en se décomposant.

ANALYSE

0gr,1935 de substance ont donné 0gr,5274 de CO_2 et 0gr,1481 de H_2O.
0gr,2876 de substance ont donné 20cc,2 d'azote mesuré humide à 16° sous H = 728mm,6.

	Calculé pour $C_{22}H_{30}N_2O_2 = 354,26$	Trouvé
C %	74,52	74,33
H %	8,53	8,56
N %	7,91	7,95

Acide
diméthylamidodiéthylamidodiphénylacétique

Se dépose en beaux prismes incolores par refroidissement de ses solutions alcooliques; fond vers 140° en se décomposant.

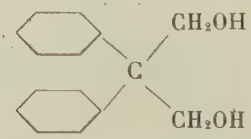
ANALYSE

0gr,1890 de substance ont donné 0gr,5095 de CO_2 et 0gr,1390 de H_2O.
0gr,1606 de substance ont donné 12cc,7 d'azote mesuré humide à 16°,5 sous H = 725mm,6

	Calculé pour $C_{20}H_{26}N_2O_2$ = 326,23	Trouvé
C %	73,56	73,52
H %	8,03	8,23
N %	8,59	8,90

II. — Action du sodium sur les éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques

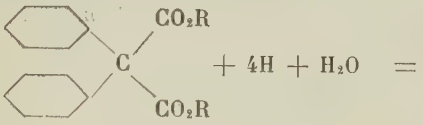
Dans un travail tout récent, M. Esteva (1) a montré qu'il n'est pas possible de remonter des éthers diphénylmaloniques non amidés aux glycols biprimaires correspondants en appliquant à ces éthers l'élégante méthode de réduction imaginée par MM. Bouveault et Blanc (2). Au lieu du glycol biprimaire.

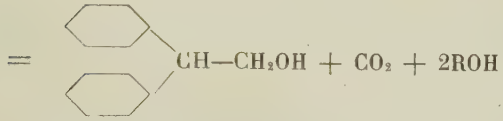


qui devait prendre naissance normalement, l'auteur a obtenu

(1). Esteva. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, décembre 1910.
(2) Bouveault et Blanc. *Bulletin Soc. Chim.*, t. 31, p. 1203. 1904. *C. R.* t. 137. p. 328. 1903

un alcool diphényléthylique formé en vertu de l'équation :





Nos essais sur l'action du sodium sur les éthers tétraalcoyldiparamidodiphénylmaloniques sont entièrement d'accord avec l'observation de M. Esteva.

Alcool tétraméthyldiparamidodiphényléthylique

Dans un ballon surmonté d'un puissant réfrigérant on met 28 gr. de sodium coupé en gros morceaux sur lesquels on verse une solution de 40 gr. de tétraméthyldiparamidodiphénylmalonate d'éthyle dans 150 gr. d'alcool absolu.

Au début, la réaction est très violente, le sodium fond et l'alcool se met à bouillir; on achève la dissolution du sodium en chauffant au bain de chlorure de calcium. On ajoute ensuite de l'eau jusqu'à ce que la liqueur soit limpide et on entraîne l'alcool éthylique par un courant de vapeur d'eau. Il reste une huile qui cristallise facilement. On purifie le produit par dissolution dans l'éther d'où il se précipite par addition de ligroïne en fines aiguilles soyeuses fondant à 81°,5.

ANALYSE

0gr,1027 de substance ont donné 0gr,2855 de CO_2 et 0gr,0795 de H_2O.
0gr,1141 de substance ont donné 10cc d'azote mesuré humide à 11°,5 sous H_0 = 721m/m,3.

	Calculé pour $C_{18}H_{24}N_2O$ = 284,21	Trouvé
C %	76,00	75,82
H %	8,51	8,66
N %	9,86	9,98

Le rendement en alcool pur ne dépasse pas 50 % du rendement théorique ; comme dans toutes les opérations de ce genre, une portion importante de l'éther échappe à la réduction, est saponifié, et se retrouve dans la liqueur alcaline après entrainement à la vapeur d'eau sous forme de tétraméthyldiamidodiphénylacétate de sodium.

Alcool tétraéthyldiparamidodiphényléthylique

Cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en fines aiguilles incolores fondant à 61,5.

ANALYSE

0gr,1385 de substance ont donné 0gr,3926 de CO_2 et 0gr,1200 de H_2O.
0gr,1100 de substance ont donné 8cc,2 d'azote mesuré humide à 14° sous H_0 = 720m/m,3.

	Calculé pour $C_{22}H_{32}N_2O$ = 340,28	Trouvé
C %	77,58	77,30
H %	9,48	9,69
N %	8,23	8,40

Alcool diméthylamidodiéthyldiparamidodiphénylélthylique

Se dépose en fines aiguilles incolores fondant à 81°,5 par refroidissement de ses solutions dans un mélange d'éther et de ligroïne.

ANALYSE

0gr,0989 de substance ont donné 0gr,2785 de CO_2 et 0gr,0798 de H_2O.
0gr,1225 de substance ont donné 9cc,9 d'azote mesuré humide à 14° sous $H_0 = 720^{m}_{m},3$.

	Calculé pour $C_{20}H_{28}N_2O = 312,24$	Trouvé
C %	76,86	76,80
H %	9,03	9,03
N %	8,97	9,11

CONCLUSIONS

Nous avons montré que les éthers mésoxaliques jouissent de la propriété, non prévue à priori, de fixer une molécule d'une amine aromatique tertiaire ou d'une monoalcoylorthotoluidine pour donner naissance à des éthers amidophényltartroniques encore inconnus et nous en avons ainsi préparé un nombre de représentants assez considérables pour établir toute la généralité de cette réaction.

Nous avons ensuite fait ressortir l'intérêt que présentent ces éthers phényltartroniques en raison de la facilité avec laquelle ils permettent de préparer, par des réactions simples et souvent quantitatives, les aldéhydes, les acides glycoliques et les acides glyoxyliques correspondants.

Enfin, nous avons reconnu que ces éthers phényltartroniques sont susceptibles de fixer dans certaines conditions une nouvelle molécule d'une amine aromatique tertiaire pour donner naissance à des éthers tétraalcoyldiamidodiphénylmaloniques ; nous avons consacré tout un chapitre à l'étude de ces éthers diphénylmaloniques encore inconnus, aux acides diphénylacétiques substitués qui en dérivent par saponification et aux alcools diphényléthyliques substitués qui en dérivent par réduction.

Vu et approuvé :
Nancy, le 15 février 1911.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 18 février 1911,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Fabrication industrielle des Ferrocyanures

Vu et approuvé :

Nancy, le 15 février 1911,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 18 février 1911,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR